

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 septembre 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/090237 A3**

(51) Classification internationale des brevets :  
C01G 31/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000357

(22) Date de dépôt international :  
16 février 2005 (16.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0401799 23 février 2004 (23.02.2004) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 Ergue-Gaberic (FR).  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUY-OMARD, Dominique [FR/FR]; 3, rue de la Motte, F-44880 Sautron (FR). DUBARRY, Matthieu [FR/FR]; 46, Quai Magellan, F-44000 Nantes (FR). DESCHAMPS, Marc [FR/FR]; 14, allée Louis Feunten, F-29000 Quimper (FR). GAUBICHER, Joël [FR/FR]; 56, rue du Maine, F-44000 Nantes (FR).

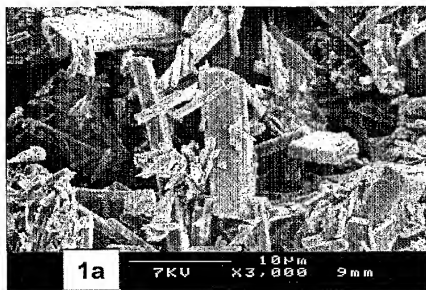
(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

[Suite sur la page suivante]

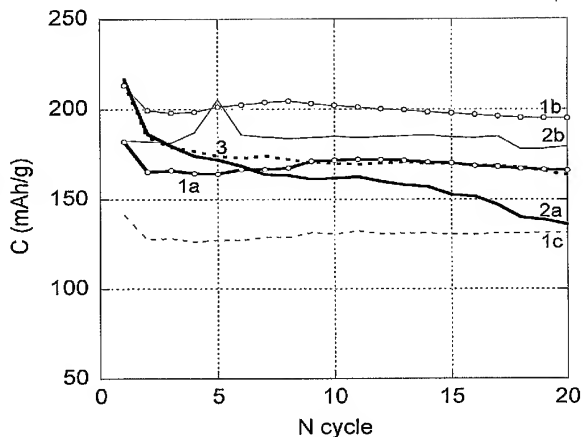
(54) Title: METHOD FOR PREPARING A LITHIUM AND VANADIUM OXIDE OF THE  $Li_{(1+\alpha)}V_3O_8$  TYPE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM DU TYPE  $Li_{(1+A)}V3O8$



(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a lithium and vanadium oxide and the thus obtained products consisting in preparing a precursor gel by reacting hydrogen peroxide with  $V_2O_5-\alpha$  in an aqueous medium in the presence of a lithium precursor and in exposing said gel to a heat treatment in an oxidant atmosphere at a temperature ranging from 260 °C to 580 °C. A compound of a formula  $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ , ( $0,1 \leq \alpha \leq 0,25$ ) consists of needle-shaped grains having a bimodal distribution, wherein the length (L) of the first distribution needles ranges from 10 to 50  $\mu m$  and the length (L) of the second distribution needles ranges from 1 to 10  $\mu m$ . When l is the grain width, L the length and e the thickness thereof, said dimensions are such as  $4 < L/l < 100$  et  $4 < L/e < 100$ .

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium, ainsi que le produit obtenu. Le procédé consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec  $V_2O_5-\alpha$  en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C. Le composé répondant à la formule  $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ , ( $0,1 \leq \alpha \leq 0,25$ ) est constitué de grains en forme d'aiguilles présentant une répartition bimodale, les aiguilles d'un premier mode ayant une longueur L de 10 à 50  $\mu m$ , les aiguilles d'un second mode ayant une longueur L de 1 à 10  $\mu m$ . Si l est la largeur des grains, L leur longueur et e leur épaisseur, ces dimensions sont telles que  $4 < L/l < 100$  et  $4 < L/e < 100$ .





MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

4 mai 2006

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000357

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J. XIE, J. LI, H. ZHAN, Y. ZHOU: "Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Li1.2V3O8 from V2O5 Gel" MATERIALS LETTERS, vol. 57, 2003, pages 2682-2687, XP002306017 cited in the application paragraph 'EXPERIMENTAL!; figure 2b	1-18
Y	B. ALONSO, J. LIVAGE: "Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic ACid olutions : A51-V NMR Study" J. SOLID STATE CHEM., vol. 148, 1999, pages 16-19, XP002359453 the whole document ----- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2005

Date of mailing of the international search report

29/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000357

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	C.J. FONTENOT, J.W. WIENCH, M. PRUSKI, G.L. SCHRADER: "Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 1. In Situ laser Raman and 51-V NMR Characterization of the Gelation Process" J. PHYS. CHEM. B, vol. 104, 2000, pages 11622-11631, XP002359454 the whole document	1-18
X	----- PISTOIA G ET AL: "LI/LI1+XV308 SECONDARY BATTERIES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 137, no. 8, 1 August 1990 (1990-08-01), pages 2365-2370, XP000231200 ISSN: 0013-4651 cited in the application the whole document	11-18
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010445 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE), 15 January 2004 (2004-01-15) abstract; claims 1,2,5,6	1-10
A	----- EP 0 397 608 A (CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE) 14 November 1990 (1990-11-14) column 4, line 35 - line 40	1-18
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 506 (C-1252), 22 September 1994 (1994-09-22) & JP 06 171947 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 21 June 1994 (1994-06-21) abstract	1-18
P,A	----- WO 2004/024631 A (LE MOUELLIC CHRISTIAN ; POINTU LIONEL (FR); FLACHER PIERRE (FR); HARAB) 25 March 2004 (2004-03-25) claim 1; figure 2b	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000357

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004010445	A	15-01-2004	NONE	
EP 0397608	A	14-11-1990	AT 108950 T	15-08-1994
			CA 2014438 A1	12-10-1990
			DE 69010763 D1	25-08-1994
			DE 69010763 T2	09-03-1995
			ES 2060999 T3	01-12-1994
			US 5039582 A	13-08-1991
JP 06171947	A	21-06-1994	NONE	
WO 2004024631	A	25-03-2004	AU 2003278295 A1	30-04-2004
			CA 2495702 A1	25-03-2004
			CN 1681739 A	12-10-2005
			EP 1537049 A1	08-06-2005
			FR 2844508 A1	19-03-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000357

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

C01G31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C01G H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	J. XIE, J. LI, H. ZHAN, Y. ZHOU: "Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Li1.2V3O8 from V2O5 Gel" MATERIALS LETTERS, vol. 57, 2003, pages 2682-2687, XP002306017 cité dans la demande alinéa 'EXPERIMENTAL!'; figure 2b	1-18
Y	B. ALONSO, J. LIVAGE: "Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic ACid olutions : A51-V NMR Study" J. SOLID STATE CHEM., vol. 148, 1999, pages 16-19, XP002359453 le document en entier	1-18
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 décembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/12/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000357

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	C.J. FONTENOT, J.W. WIENCH, M. PRUSKI, G.L. SCHRADER: "Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 1. In Situ laser Raman and 51-V NMR Characterization of the Gelation Process" J. PHYS. CHEM. B, vol. 104, 2000, pages 11622-11631, XP002359454 le document en entier -----	1-18
X	PISTOIA G ET AL: "LI/LI1+XV308 SECONDARY BATTERIES" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 137, no. 8, 1 août 1990 (1990-08-01), pages 2365-2370, XP000231200 ISSN: 0013-4651 cité dans la demande le document en entier -----	11-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) & JP 2004 010445 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE), 15 janvier 2004 (2004-01-15) abrégé; revendications 1,2,5,6 -----	1-10
A	EP 0 397 608 A (CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE) 14 novembre 1990 (1990-11-14) colonne 4, ligne 35 - ligne 40 -----	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 506 (C-1252), 22 septembre 1994 (1994-09-22) & JP 06 171947 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 21 juin 1994 (1994-06-21) abrégé -----	1-18
P,A	WO 2004/024631 A (LE MOUËLLIC CHRISTIAN ; POINTU LIONEL (FR); FLACHER PIERRE (FR); HARAB) 25 mars 2004 (2004-03-25) revendication 1; figure 2b -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000357

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2004010445	A	15-01-2004	AUCUN	
EP 0397608	A	14-11-1990	AT 108950 T	15-08-1994
			CA 2014438 A1	12-10-1990
			DE 69010763 D1	25-08-1994
			DE 69010763 T2	09-03-1995
			ES 2060999 T3	01-12-1994
			US 5039582 A	13-08-1991
JP 06171947	A	21-06-1994	AUCUN	
WO 2004024631	A	25-03-2004	AU 2003278295 A1	30-04-2004
			CA 2495702 A1	25-03-2004
			CN 1681739 A	12-10-2005
			EP 1537049 A1	08-06-2005
			FR 2844508 A1	19-03-2004